

Pszeudohalogének és pszeudohalogén-származékok mátrixizolációs vizsgálata

Tézisfüzet

Vörös Tamás

Témavezető: Prof. Dr. Tarczay György, egyetemi tanár

Hevesy György Kémia Doktori Iskola

(Iskolavezető: Prof. Dr. Császár Attila, egyetemi tanár)

Elméleti és fizikai kémia, anyagszerkezetkutatás program

(Programvezető: Prof. Dr. Surján Péter, egyetemi tanár)



Természettudományi Kar, Szervetlen Kémiai Tanszék
Eötvös Loránd Tudományegyetem

2019

1. Bevezetés

Wöhler és Liebig a ciánsav és fulminsav ezüstsóit (AgOCN és AgCNO) vizsgálva arra a felfedezésre jutott, hogy két azonos összegképlettel jellemezhető vegyületnek jelentősen eltérhetnek a tulajdonságai.^{1,2} Ez a felfedezés vezetett el az izoméra, mint a kémia egyik alapvető fogalmának bevezetéséhez.³ A pszeudohalogének és származékaik azóta is fontos szerepet játszanak a kémia számos területén. Az egyes $[\text{H}, \text{C}, \text{N}, \text{O}]^a$ izomerek relatív arányából következtetni lehet a csillagközi felhők fizikai és kémiai tulajdonságaira.⁴ Az utóbbi néhány évtizedben négyatomos molekulákon kívül több egyéb származékot, köztük telítetlen vegyületeket is sikeresen azonosítottak a csillagközi térben.^{5–11} Az egyes pszeudohalogenid csoportokból (CN és CNX , ahol $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) számos, különböző szerkezetű izomer előállítható. Emellett a $[\text{H}, \text{C}, \text{N}, \text{X}]$ rendszerek jól alkalmazhatóak a kvázilinearitás, valamint a hidrogénatom nagy amplitúdójú mozgásának tanulmányozására is.^{12–14} Ezek miatt az említett rendszerek mind elméleti, mind kísérleti szempontból fontos modellvegyületek. Ezenfelül több kovalens pszeudohalogenidet specifikus cikloaddíciós reakciók köztitermékeként is azonosítottak.^{15–17}

A pszeudohalogén-származékok széleskörű előfordulása miatt fontos feladat a korábban még nem azonosított izomerek spektroszkópiai vizsgálata. Munkám célja új pszeudohalogén-származékok előállítása és vizsgálata volt UV (lézer)besugárzással kombinált mátrixizolációs (MI) IR és UV spektroszkópiával. Összesen hét vegyületcsaládot, köztük a $[\text{2C}, \text{2N}, \text{X}]$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$); $[\text{NH}_2, \text{C}, \text{N}, \text{X}]$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$); $[\text{NH}, \text{H}, \text{C}, \text{N}, \text{X}]$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$); és a $[\text{2C}, \text{2N}, \text{2Se}]$ rendszert vizsgáltam. Ezeken kívül, a korábban szintén általunk vizsgált és a fentiekhez kapcsolódó, $[\text{2C}, \text{2N}, \text{2S}]$ izomerekkel kapcsolatos eredményeket is bemutatom a dolgozatban.

2. Irodalmi előzmények

Az utóbbi néhány évtizedben számos pszeudohalogén-származékot vizsgáltak elméleti, illetve kísérleti módszerekkel.¹⁸ Az általam tanulmányozott rendszerekkel szoros kapcsolatban álló, korábban kísérletileg is megfigyelt izomereket az 1. táblázatban foglalom össze.

Ahogy a táblázatban is látható, a szelenociánsav (HSeCN) kivételével a 4–4 legkisebb energiájú $[\text{H}, \text{C}, \text{N}, \text{X}]$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) izomer mindegyikét sikerült korábban előállítani. A

^a $[\text{X}, \text{Y}, \dots, \text{Z}]$ az $\text{X}, \text{Y}, \dots, \text{Z}$ atomot, vagy atomcsoportot tartalmazó izomerek összességét jelöli.

[2C, 2N, X] (X = O, S, Se) izomerek közül nyolc, míg az aminocsoportot tartalmazó származékok közül kettő ismert. Annak ellenére, hogy számos [2C, 2N, 2X] (X = O, S, Se) izomer lehetséges, eddig összesen hatot vizsgáltak kísérletileg.

1. táblázat Korábban vizsgált pszeudohalogének és származékaik.

	H–	NC–	H ₂ N–	OCN–	ONC–	SCN–	NCS–	NCS _e –
–NCO	✓	✓	✓	✓	–			
–NCS	✓	✓	–			✓*	✓*	
–NCSe	✓	–	–					–
–CNO	✓	✓	–	–	✓			
–CNS	✓*	✓*	✓			–	–	
–CNSe	✓*	✓*	–					–
–OCN	✓	✓	–	–	–			
–SCN	✓	✓	–			–	✓	
–SeCN	–	✓	–					✓
–ONC	✓	–	–	–	–			
–SNC	✓	–	–			–	–	
–SeNC	✓*	–	–					–

✓: Kísérletileg vizsgált izomer.

*: Elsőként laboratóriumunkban előállított izomer.

–: Kísérletileg korábban nem megfigyelt izomer.

Olyan molekulákat nem vizsgáltak kísérletileg, ahol a két pszeudohalogenid csoport különböző VI. főcsoportbeli elemet tartalmaz, ezeket a táblázatban szürke cellával jelölöm.

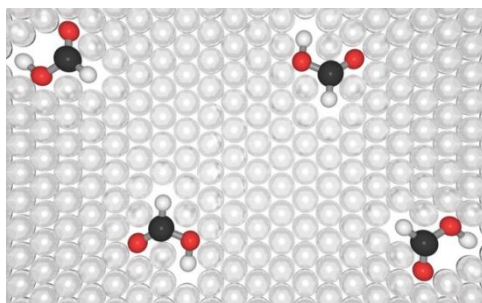
Annak ellenére, hogy háromatomos gyűrűt is tartalmazó konstitúciós izomerei is elképzelhetők a fenti molekuláknak, ilyet korábban nem figyeltek meg. (A tiazirin gyűrűt csak a fluor-analóg FC(NS)^b izomer esetén sikerült előállítani.¹⁹) Ezenfelül az –NH₂ csoportot tartalmazó izomerek tautomereit sem állították eddig elő.

3. Kísérleti módszerek^{20,21}

Kísérleteim során mátrixizolációs technikával kombinált IR és UV-látható spektroszkópiai méréseket végeztem. E technika alkalmazása során a vizsgált részecskéket alacsony hőmérsékletű (~3–20 K) inert közegbe (pl. Ar, Kr, N₂, *para*-H₂) fagyasztjuk ki.

^b AX(YZ) olyan XYZ gyűrűt tartalmazó izomert jelöl, ahol az A atom vagy atomcsoport az X-hez kapcsolódik.

Abban az ideális esetben, ha az alkalmazott inert közeg és a vizsgált részecskék molaránya 1000:1, vagy nagyobb, akkor az 1. ábrán látható elrendeződés valósul meg. Ekkor, a gázfázishoz hasonlóan, a vizsgált részecskék egymással való kölcsönhatása minimális a mátrixban.



1. ábra Mátrixban izolált molekulák.

A technikának számos előnye van. A mátrixban izolált részecskék forgása gátolt, emiatt néhány kismolekula kivételével tiszta rezgési átmenetek figyelhetőek meg. Ez a spektrumokban éles sávokat eredményez, melyek átfedése jóval kisebb a gázfázisban mérhető, rezgési és forgási átmeneteket is tartalmazó spektrumok esetében. Megfelelő körülmények esetén a vizsgált részecskék közötti kölcsönhatás gyakorlatilag elhanyagolható, míg a mátrixszal való kölcsönhatásuk csak kis sáveltolódást eredményez. Ezek miatt a kísérleti eredmények közvetlenül összehasonlíthatóak a kvantumkémiai számítások eredményeivel. Az MI technika további előnye, hogy az alkalmazott mátrixalkotók a teljes IR–UV tartományban átlátszóak, emiatt IR, Raman és UV-Vis spektroszkópiai módszerek is alkalmasak detektálásra.

A mátrixizolációs spektrumok megjelenését több tényező is befolyásolhatja, melyeket fontos szem előtt tartani a kísérletek során. Ahogy az 1. ábrán is látható, a vizsgált molekulák környezete kismértékben eltérő, amely sávfelhasadást eredményezhet. Ez a helyi torzulás okozta felhasadás gyakori jelenség a mátrixizolációs kísérletek során. A mátrixban lévő üregek mérete jelentősen különbözhet eltérő mátrixalkotók (pl. He, Ne, Ar, Kr, Xe) esetén. Ez alapján a helyi torzulás okozta sávfelhasadás felismerhető, ha az adott kísérletet több különböző mátrixban is elvégezzük. Ennek segítségével elkerülhető az, hogy egy rezgési átmenet felhasadt sávjait különböző átmenetekhez rendeljük hozzá. A kísérletek során előfordulhat, hogy a vizsgálandó molekulát egy nagyobb prekursor fotolízisével állítjuk elő. Abban az esetben, ha az előállítani kívánt molekula és a keletkezett melléktermék(ek)

ugyanabban az üregben marad(nak), komplexek képződhetnek, vagy nagyon reaktív termékek esetében másodlagos reakció is felléphet. Ez az úgynevezett üregeffektus.

A technika alkalmazási területe számos előnye miatt széleskörű. Segítségével többek között vizsgálhatóak fotokémiai reakciók és reakciómechanizmusok, előállíthatóak és megfigyelhetőek reaktív részecskék és köztitermékek, alkalmazható konformációs vizsgálatokra, valamint a csillagközi tér körülményeinek modellezésére is. Szintén a mátrixizolációs technika alkalmazásával sikerült előállítani 2000-ben az első Ar-vegyületet, a HArF-et.²²

4. Eredmények

Doktori munkám során hét különböző rendszer izomereit vizsgáltam, valamint az ezekhez szorosan kapcsolódó, [2C, 2N, 2S] molekulákkal kapcsolatos korábbi eredményeinket is bemutatom. Ezekben a kísérletekben elsőként a megfelelő prekursorzt állítottam elő és felvettem annak mátrixizolációs IR és UV spektrumait. Ezt követően új, korábban nem ismert izomerek előállítása céljából a kiindulási anyagokat monokromatikus UV-fénnyel sugároztam be. Az így keletkezett termékek azonosítását a kvantumkémiai számítások eredményei mellett az IR spektrumokban a fotolízis hatására megjelenő sávok intenzitásának időfüggő analízise, valamint az analóg rendszerek esetén feltételezett hasonló fotokémiai viselkedés is segítette. A munkám során elért új eredmények a következők:

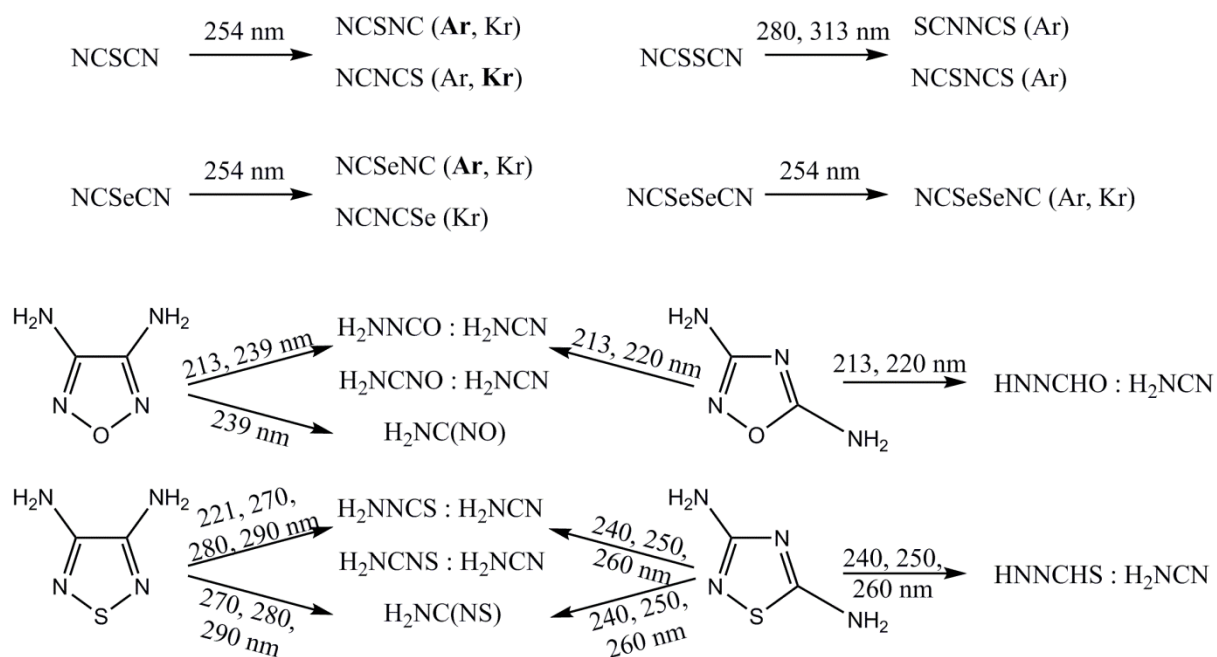
1. A [2C, 2N, X] (X = S, Se) rendszerek esetén elsőként az NCSCN és NCSeCN izomereket állítottam elő, majd felvettem MI-IR spektrumaikat Ar, illetve Kr mátrixban is. Mindkét molekula esetén 4 alaphangot, 6 kombinációs sávot, valamint az NCSeCN esetén még további 1 felhangot is sikerült azonosítani. Korábbi vizsgálatok során 3, illetve 4 sávot figyeltek meg az NCSCN és NCSeCN izomerek esetén, tehát a kísérleteimmel kiegészítettem a korábbi irodalmi adatokat. A kiindulási anyagok 254 nm-es fotolízisével előállítottam az NCNCX és NCXNC (X = S, Se) izomereket. Ezenfelül azt is megfigyeltem, hogy az NCNCX izomerek keletkezése sokkal hatékonyabb Kr mátrix esetén, mint Ar mátrixban. Ez azzal magyarázható, hogy Kr mátrix esetén az üregek mérete nagyobb, így az NCXCN → NCXNC izomerizációhoz képest jóval nagyobb térigényű NCXCN → NCNCX folyamat ebben az esetben hatékonyabban le tud játszódni. (Az így előállított, korábban még nem ismert izomerekkel (NCSNC, NCNCSe és NCSeNC) együtt a 4–4 legkisebb energiájú [2C, 2N, X] (X = S, Se) szerkezet ismert.)

2. Az NCS₂SeCN izomer 254 nm-es fotolízise egy új sávot eredményezett az IR spektrumokban Ar, illetve Kr mátrix esetén is. Az NCSeCN → NCNCSe reakcióval kapcsolatos kísérleteim alapján az –SeCN csoport izomerizációja nem hatékony az Ar mátrix kisméretű üregeiben. Ezt figyelembe véve, valamint a fotolízis során keletkező sáv hullámszám értékét összehasonlítva a [2C, 2N, 2Se] izomerek számított értékeivel, a kísérletileg észlelt sávot a korábban még nem azonosított NCSeSeNC molekulához rendeltem hozzá.

3. Az [NH₂, C, N, X] (X = O, S) rendszerek vizsgálata során prekurzorként a 3,4-diamino-1,2,5-oxadiazolt, valamint ennek kénanalógiát, a 3,4-diamino-1,2,5-tiadiazolt alkalmaztam. A fotolízis hatására az IR spektrumokban megjelenő sávokat időbeli lefutásuk alapján mindkét kiindulási anyag esetén három csoportba tudtam osztani, ahol egy-egy csoport egy-egy termékhez tartozott. Spektrumanalízisem alapján elmondható, hogy ezek közül két-két esetben az előállított pseudohalogen-származék hidrogénkötésben maradt a fotolízis melléktermékével, a ciánamid molekulával. A H-kötött komplexek (H₂NCNO : H₂NCN, H₂NNCO : H₂NCN, H₂NCNS : H₂NCN és H₂NNCS : H₂NCN) mellett további egy-egy gyűrűs izomert (H₂NC(NO) és H₂NC(NS)) is sikerült termékként azonosítani. (Ezek közül a molekulák közül korábban csak kettőt, a H₂NNCO-t és H₂NCNS-t vizsgálták kísérletileg.)

4. Annak megerősítésére, hogy sikeresen előállítottam a H₂NCNX : H₂NCN, H₂NNCX : H₂NCN komplexeket és a H₂NC(NX) (X = O, S) molekulát; valamint további lehetséges, korábban még nem azonosított izomerek, pl. [NH, H, C, N, X] (X = O, S) szerkezetek előállítása céljából elvégeztem az előző prekurzorok konstitúciós izomereinek UV-fotolízisét is. A 3,5-diamino-1,2,4-oxadiazol, valamint kénanalógiájának monokromatikus besugárzása a korábban már azonosított szerkezetek mellett két új komplexet eredményezett. Ezek közül sem a HNNCHO : H₂NCN, sem a HNNCHS : H₂NCN nem volt korábban ismert.

Kísérleteim eredményeit és az előállított új izomereket, melyek fontosak lehetnek mind reaktív közttermékként, mind pedig a csillagközi tér még nem azonosított molekuláiként, a 2. ábrán foglalom össze.



2. ábra A kísérletek eredményeinek összefoglalása.

5. Publikációk és előadások

Az értekezéshez kapcsolódó publikációk:

1. Tamás Vörös, Gábor Bazsó, György Tarczay, Tibor Pasinszki, *Matrix-isolation spectroscopic and computational study of [2C, 2N, 2S] isomers: Photochemical generation of SCNNCS and NCSNCS from NCSSCN*, *J. Mol. Struct.*, 1025, 117–123, **2012**.
2. Tamás Vörös, Bálint Pacsai, Gábor Magyarfalvi, György Tarczay, *Generation and spectroscopic identification of NCXNC and NCNCX (X = S, Se) in low-temperature inert matrices*, *J. Mol. Spectrosc.*, 316, 95–104, **2015**.
3. Tamás Vörös, Győző György Lajgút, Gábor Magyarfalvi, György Tarczay, *Photochemical generation of H₂NCNX, H₂NNCX, and H₂NC(NX) (X = O, S) in low-temperature matrices*, *J. Chem. Phys.*, 146, 024305, **2017**.
4. Tamás Vörös, Győző György Lajgút, Gábor Magyarfalvi, György Tarczay, *Photochemical Formation of Diazenecarbaldehyde (HNNCHO) and Diazenecarbothialdehyde (HNNCHS) in Low-Temperature Matrices*, *J. Phys. Chem. A*, 122, 1034–1044, **2018**.

Az értekezéshez kapcsolódó előadások:

1. Tamás Vörös, György Tarczay, *Matrix Isolation and Computational Study of the [2C, 2N, X] (X = S, Se) Isomers*, 70th International Symposium on Molecular Spectroscopy, **2015**.
2. Vörös Tamás, Pacsai Bálint, Magyarfalvi Gábor, Tarczay György, *[2C, 2N, X] (X = S, Se) izomerek vizsgálata mátrixizolációs spektroszkópiával, Szervetlen és Fémorganikus Kémiai Munkabizottság előadóülése*, **2015**.
3. Tamás Vörös, Győző György Lajgút, Gábor Magyarfalvi, György Tarczay, *Photochemical generation of H₂NCNX, H₂NNCX, H₂NC(NX) (X = O, S) in low-temperature matrices*, 72nd International Symposium on Molecular Spectroscopy, **2017**.

Az értekezéshez kapcsolódó poszter:

1. Tamás Vörös, Bálint Pacsai, Gábor Magyarfalvi, György Tarczay, *Matrix isolation studies of pseudohalogens and covalent pseudohalides*, 33rd European Congress on Molecular Spectroscopy, **2016**.

További publikációk:

1. Tamás Vörös, Gábor Bazsó, György Tarczay, *A Matrix Isolation and Computational Study of the [H, C, N, Se] Isomers*, *J. Phys. Chem. A*, 117, 13616–13625, **2013**.
2. Adrienn Kazsoki, Péter Szabó, Károly Süvegh, Tamás Vörös, Romána Zelenkó, *Macro- and microstructural tracking of ageing-related changes of papaverine hydrochloride-loaded electrospun nanofibrous buccal sheets*, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 143, 62–67, **2017**.
3. János Eöri, Tamás Vörös, Zsuzsanna Kolos, Gábor Pongor, *Non-normalized version of the Direct Inversion in the Spectral Subspace method. A new formulation of the method without Lagrangian*, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 173, 65–72, **2018**.
4. Tibor Pasinszki, Tamás Vörös, Gábor Vass, György Tarczay, István Jalsovszky, *Spectroscopy, structure, thermal and photochemical decomposition of 5-chloro-3-trifluoromethyl-1,2,4-thiadiazole: Generation of trifluoroacetonitrile-N-sulfide*, *J. Mol. Struct.*, 1179, 118–125, **2019**.

További előadások:

1. Vörös Tamás, Bazsó Gábor, Tarczay György, *Mátrixizolációs Raman mérési lehetőség kidolgozása az ELTE-n, MTA Szervetlen és Fémorganikus Kémiai Munkabizottság és az MTA Anyag- és Molekulaszerkezeti Munkabizottság szervezésében tartott előadóülése*, **2011**.
2. Vörös Tamás, Bazsó Gábor, Góbi Sándor, Tarczay György, *[H, C, N, Se] izomerek vizsgálata mátrixizolációs spektroszkópiával, MTA Szervetlen és Fémorganikus Kémiai Munkabizottság és az MTA Anyag- és Molekulaszerkezeti Munkabizottság szervezésében tartott előadóülése*, **2012**.
3. Vörös Tamás, Bazsó Gábor, Tarczay György, Pasinszki Tibor, *Pszeudohalogének és kovalens pszeudohalogenidek vizsgálata mátrixizolációs spektroszkópiával, XIX. Nemzetközi Vegyészkonferencia*, **2013**.
4. Vörös Tamás, *[H, C, N, Se]-izomerek vizsgálata mátrixizolációs spektroszkópiával, Kémiai Előadói Napok*, **2014**.

Hivatkozások

- ¹ (a) F. Wöhler, *Ann. Phys. Chem.* 1, 117, **1824**. (b) F. Wöhler, *Ann. Phys. Chem.* 5, 385, **1825**.
- ² (a) J. Liebig, *Ann. Chim.* 24, 294, **1823**. (b) J. L. Gay-Lussac, J. Liebig, *Ann. Chim.* 25, 285, **1824**. (c) J. Liebig, *Ann. Chim.* 33, 207, **1826**.
- ³ J. J. Berzelius, *Jahresberichte über die Fortschritte der Physischen Wissenschaften* 4, 110, **1825**; 5, 85, **1826**; 10, 82, **1831**; 11, 44, **1832**.
- ⁴ D. Quan, E. Herbst, Y. Osamura, E. Roueff, *Astrophys. J.* 725, 2101, **2010**.
- ⁵ L. E. Snyder, D. Buhl, *Astrophys. J.* 177, 619, **1972**.
- ⁶ N. Marcelino, J. Cernicharo, B. Tercero, E. Roueff, *Astrophys. J.* 690, L27, **2009**.
- ⁷ S. Brünken, A. Belloche, S. Martín, L. Verheyen, K. M. Menten, *Astronom. Astrophys.* 516, 1, **2010**.
- ⁸ M. A. Frerking, R. A. Linke, P. Thaddeus, *Astrophys. J.* 234, L143, **1979**.
- ⁹ D. T. Halfen, L. M. Ziurys, S. Brünken, C. A. Gottlieb, M. C. McCarthy, P. Thaddeus, *Astrophys. J.* 702, L124, **2009**.
- ¹⁰ D. T. Halfen, V. V. Ilyushin, L. M. Ziurys, *Astrophys. J.* 812, L5, **2015**.
- ¹¹ D. P. Zaleski, N. A. Seifert, A. L. Steber, M. T. Muckle, R. A. Loomis, J. F. Corby, O. Martinez Jr., K. N. Crabtree, P. R. Jewell, J. M. Hollis, F. J. Lovas, D. Vasquez, J. Nyiramahirwe, N. Sciortino, K. Johnson, M. C. McCarthy, A. J. Remijan, B. H. Pate, *Astrophys. J. Lett.* 765, L10, **2013**.
- ¹² K. Yamada, B. P. Winnewisser, M. Winnewisser, *J. Mol. Spectrosc.* 56, 449, **1975**.
- ¹³ M. Winnewisser, B. P. Winnewisser, I. R. Medvedev, F. C. De Lucia, S. C. Ross, L. M. Bates, *J. Mol. Struct.* 798, 1, **2006**.
- ¹⁴ M. Mladenović, M. Elhiyani, M. Lewerenz, *J. Chem. Phys.* 130, 154109, **2009**.
- ¹⁵ R. M. Paton, *Chem. Soc. Rev.* 18, 33, **1989**.
- ¹⁶ C. Wentrup, P. Kambouris, *Chem. Rev.* 91, 363, **1991**.
- ¹⁷ M. Krebsz, T. Pasinszki, *Curr. Org. Chem.* 15, 1734, **2011**.
- ¹⁸ Az egyes referenciák megtalálhatóak a dolgozatban.
- ¹⁹ T. Pasinszki, G. Bazsó, M. Krebsz, G. Tarczay, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11, 9458, **2009**.
- ²⁰ I. R. Dunkin, *Matrix-Isolation Techniques*, Oxford University Press, New York, **1998**.
- ²¹ S. Cradock, A. J. Hinchcliffe; *Matrix isolation*, Cambridge University Press, Cambridge, **1975**.
- ²² L. Khriachtchev, M. Pettersson, N. Runeberg, J. Lundell, M. Räsänen, *Nature* 406, 874, **2000**.